

D1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126338

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 8/34

識別記号

N B P

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-276468

(22) 出願日 平成5年(1993)11月5日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 森山 茂樹

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 前田 和字

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 ロジン変性フェノール樹脂

(57) 【要約】

【目的】光沢に優れ、非芳香族系インキ用溶剤の使用しても印刷適性を満足する新規なロジン変性フェノール樹脂を提供する。

【構成】ロジン類と、C10～C20のアルキル基を有するフェノール類を用いてなるレゾール型フェノール樹脂と、多価アルコールとを、酸触媒の存在下で加熱反応せしめてなる、重量平均分子量が3万～25万のロジン変性フェノール樹脂であって、該樹脂の溶解性が、炭素数15の脂肪族炭化水素溶剤に対して、30重量%以下の該溶液で25℃にて濁りを生じないことを特徴とするロジン変性フェノール樹脂。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロジン類と、 C_{10} ～ C_{20} のアルキル基を有するフェノール類を用いてなるレゾール型フェノール樹脂と、多価アルコールとを、酸触媒の存在下で加熱反応せしめてなる、重量平均分子量が3万～25万のロジン変性フェノール樹脂であって、該樹脂の溶解性が、炭素数15の脂肪族炭化水素溶剤に対して、30重量%以下の該溶液で25℃にて濁りを生じないことを特徴とするロジン変性フェノール樹脂。

【請求項2】 多価アルコール成分の使用量が、ロジン類1モルに対して、2～10モルである請求項1記載のロジン変性フェノール樹脂

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非芳香族系インキ溶剤に適した印刷インキ用樹脂に関する。

【従来の技術】従来、印刷インキ及び塗料に用いられる溶剤としては芳香族含有溶剤が使用されてきた。ところが近年、有機溶剤による大気汚染等の環境問題や作業環境の安全衛生の問題が指摘され、これを受けてナフテン分及びパラフィン分を主体とする非芳香族系インキ溶剤への置換が検討されている。しかし、このような非芳香族系インキ溶剤は、極めてロジン変性フェノール樹脂に対する溶解力に乏しいという欠点がある。例えば、該溶剤のアニリン点は、同沸点範囲の芳香族系インキ溶剤と比較して1.2～1.6に前後高くなっている。そのため従来のロジン変性フェノール樹脂に於て、そのまま同沸点の該溶剤に置換しただけでは溶解力が不足し、印刷インキの光沢の低下や印刷適性不良を引き起こす。

【0002】また、近年印刷速度の高速化が進むにつれ、耐ミスクレ性等の高速適性を満足させるために、インキ用樹脂の高分子量化は不可欠となりつつある。つまり、従来のロジン変性フェノール樹脂に比較して、非芳香族系インキ溶剤に対し高溶解性を示し、かつ分子量の高い印刷インキ用樹脂の開発が望まれている。ロジン変性フェノール樹脂の溶解性を上げる手段として従来より(1)ロジン変性フェノール樹脂のフェノール成分としてより以下のアルキル基を有するフェノールを多量に用いる方法、(2)高級脂肪酸、乾性油アルキド樹脂、乾性油などの線状の改質成分を併用する方法などが採用されてきた。しかしながら、一般には光沢と乾燥やミスクレ性とは相反する性能であり、これら諸特性のバランスをとることは困難な場合が多い。上記いずれの手段によっても乾燥が遅くなり耐ミスクレ性が低下する傾向がある。

【0003】また、ロジン類と、オクチルフェノールおよびデシルフェノールから選ばれる少なくとも1種のフェノール成分を用いてなるレゾール型フェノール樹脂とを、酸触媒の存在下で加熱反応せしめて酸価を下げ、溶解性を向上させてなる印刷インキ用樹脂が特開昭59年

2

1 9 1 7 7 6 号公報に開示されている。同様に、ロジン類とフェノール類を酸触媒の存在下で反応せしめて得られる反応物(A)と、炭素数4～11のアルキル基を有するアルキルフェノール類を使用したレゾール型フェノール樹脂(B)とを、酸触媒の存在下で反応せしめて酸価を下げ、溶解性を向上させてなる印刷インキ用樹脂が特開平1-275977号公報に開示されている。しかし、これらの手段で得られる印刷インキ用樹脂は、いづれも溶解性に優れるが、高速適性を満足しうるに足る分子量が得られない。その為、多価アルコールやエポキシ等を併用して高分子量化を行ない、これらの樹脂の溶解性は、大きく低下する不利がある。しかして、非芳香族系インキ溶剤の使用時に於いて、十分な溶解性を保持し、高光沢かつ乾燥性、セード、高速適性(耐ミスクレ性)、乳化特性等の要求性能(以下、印刷適性という)を同時に満足する印刷インキ用樹脂の開発が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、光沢向上を指向した従来公知のロジン変性フェノール樹脂では非芳香族系インキ溶剤の使用に於いては、印刷適性を満足しないという実状に鑑み、該課題を解決しうる新規なロジン変性フェノール樹脂を開発せんとしたものである。

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑みて、本発明者らは目的性状のオフセット印刷インキ組成物を提供しうるロジン変性フェノール樹脂を見出すべく鋭意検討を行なった。その結果、下記の特定反応生成物をバインダー樹脂として使用した場合には、本目的に合致する優れた印刷インキ組成物を容易に取得しうるという事実を見出した。本発明はこの新しい知見に基づいて初めて完成されたものである。

【0005】即ち、本発明は、ロジン類と、 C_{10} ～ C_{20} のアルキル基を有するフェノール類を用いてなるレゾール型フェノール樹脂と、多価アルコールとを、酸触媒の存在下で加熱反応せしめてなる、重量平均分子量が3万～25万のロジン変性フェノール樹脂であって、該樹脂の溶解性が、炭素数15の脂肪族炭化水素溶剤に対して、30重量%以下の該溶液で25℃にて濁りを生じないことを特徴とするロジン変性フェノール樹脂に関する。

【0006】本発明はロジン変性フェノール樹脂はロジン類(以下、成分(A)という)、レゾール型フェノール樹脂(以下、成分(B)という)、多価アルコール(以下、成分(C)という)、酸触媒(以下、成分(D)という)を必須構成要素とするものである。ここに、成分(A)としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、平均化ロジン、重合ロジン及びその変性物等が挙げられる。

【0007】成分(B)のフェノール類としては、例え

3

ば4-デシルフェノール、4-(1-ブチルヘキシル)フェノール、4-(1-メチルブニル)フェノール、4-(1-エチルオクチル)フェノール、4-(1-プロピルヘプタチル)フェノール、4-(1-エチル-1-メチルヘプタチル)フェノール、4-(1-メチル-1-(1-メチルエチル)ヘキシル)フェノール、4-(1,1-ジメチルオクチル)フェノール、4-(1-メチル-1-(1-メチルプロピル)ペンチル)フェノール、4-ウンデシルフェノール、4-(1-ペンチルヘキシル)フェノール、4-(1-メチルデシル)フェノール、4-(1-エチルニル)フェノール、4-(1-プロピルオクチル)フェノール、4-(1-ブチルヘプタチル)フェノール、4-デシルフェノール、4-(1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル)フェノール、4-(1-エチルデシル)フェノール、4-(1-プロピルニル)フェノール、4-(1-ブチルオクチル)フェノール、4-(1-ペンチルヘプタチル)フェノール、4-(1-メチルウンデシル)フェノール、4-(1,1-ジメチルデシル)フェノール、4-(1,3,5,7-テトラメチルオクチル)フェノール、4-トリデシルフェノール、4-(1-プロピルデシル)フェノール、4-(1-ブチルニル)フェノール、4-(1-ペンチルオクチル)フェノール、4-(1-ヘキシルヘプタチル)フェノール、4-(メチルデシル)フェノール、4-テトラデシルフェノール、4-(1-メチルヘキサデシル)フェノール、4-(1-メチルデシル)フェノール、4-(1-ブチルヘキサデシル)フェノール、4-(1-プロピルトリデシル)フェノール、4-(1-エチルテトラデシル)フェノール、4-(1-ヘプタチルニル)フェノール、4-(1-ペンチルウンデシル)フェノール、4-ヘキサデシルフェノール、4-オクタデシルフェノール、4-(1-メチルヘキサデシル)フェノール、4-ノナデシルフェノール、4-アイコシルフェノール、4-(1-メチルノナデシル)フェノールなどを例示できる。また本発明は必ずしも10〜20のアルキルフェノールのみに限定されるものではなく、通常の汎用のフェノール類、例えば石炭酸、クレゾール、ブチルフェノール、アミルフェノール、オクチルフェノール、ニルフェノール、フェニルフェノール、クミルフェノールなどと併用することができる。ただし、石炭酸、クレゾール、ブチルフェノール、クミルフェノール等の使用量が余りに多くなり過ぎると溶解性が低下することが多い。

【(10)8】成分(B)のアルデヒド成分としてはホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドなどがあげられる。アルデヒドのフェノール成分に対する使用量は、フェノール成分1モルに対して1〜4モル、好ましくは1.5〜3モルとされる。レゾール型フェノール樹脂は公知のものであり、アルカリ触媒の存在下で反応せ

4

しめて得られる。アルカリ触媒としてはナトリウム、カルシウム、亜鉛、カリウム、マグネシウム、などの酸化物、水酸化物もしくは酢酸塩、またはアモニア、低級有機アミンなどがあげられ、これらはフェノール成分に対して、1〜5重量%の割合で使用される。成分

(B)の使用量は、ともに得られるロジン変性フェノール樹脂の溶解性、軟化点を考慮して適宜決定される。成分(B)の使用量は成分(A)の100重量部に対し、通常30〜120重量部程度、好ましくは40〜100重量部とされる。該使用量が30重量部に満たない場合には、目的とする溶解性を持つロジン変性フェノール樹脂を得られず、また120重量部を越える場合には溶解性が良くなりすぎるため、セット、ミフチングが悪化し、いずれも好ましくない。成分(C)としては、特に限定はされず、各種公知のものを使用でき、その具体例としては、グリセリン、トリスチロールエタール、トリスチロールプロパン、シエチレングリコール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【(10)9】成分(C)の使用量は、成分(A)1モルの使用量に対し0.2モル〜0.7モル、好ましくは0.3〜0.6モルとされる。該使用量が0.2モルに満たない場合には目的とする分子量を持つロジン変性フェノール樹脂が得られず、また0.7モルを越える場合は目的とする溶解性を持つロジン変性フェノール樹脂が得られない。成分(D)としては、パラトルエンスルホン酸、トリデシルヘキセノール、スルホン酸、クマールスルホン酸、エタンスルホン酸等のスルホン酸塩または硫酸、塩酸等の鉱酸があげられ、使用量としては成分(A)の

(B)の合計100重量部に対し0.01〜2重量部程度とされる。本発明においては、前記の構成要素を所定量づつ使用する限り、その反応方法は特に限定されず、従来公知のロジン変性フェノール樹脂の製造方法をそのまま採用して本発明のロジン変性樹脂を容易に取得しう

る。【(10)10】また、本発明のロジン変性フェノール樹脂の溶解性は、炭素数15の脂肪族炭化水素溶剤を用いた溶解性が、25℃で30重量%以下であることが望ましい。溶解性を表す方法は、使用する溶剤で樹脂を加熱溶解後、25℃に於いて溶剤を滴下攪拌し、系が白く、濁り始める点の溶液中の樹脂重量%をもって表示する。従って相溶性のよい樹脂ほど白濁する点の樹脂重量%が低くなる。尚、本明細書の実施例においては、炭素数15のノルマルヘキサデカンを用いて測定した溶解性をもって示した。本発明のロジン変性フェノール樹脂の分子量は、3万〜25万、好ましくは4万〜20万程度とされる。3万未満の場合には耐ミフチング性が顕著に低下するためである。尚、該樹脂の軟化点は、特に制限されないが、通常120℃以上、好ましくは120〜200℃程度とされる。120℃未満の場合には乾燥性、セットが顕著に低下するためである。かくして得られた本発

5

明のロジン変性フェノール樹脂は、通常の方法により各種公知の顔料、非芳香族系溶剤、乾性油、耐摩擦性向上剤、ドライヤー等の各種添加剤等を適宜配合して練成することにより印刷インキとすることができ、該インキは、特にオフセット印刷に使用しうるほか、水なし平版印刷、凸版印刷、グラビア印刷にも好適に使用することができる。尚、上記インキ調製の際、本発明の効果を低減させない範囲内でロジン変性フェノール樹脂等の公知の印刷インキ用樹脂を併用してもよい。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、例中、部、％は、それぞれ重量部、重量％である。

製造例1

（レゾール型フェノール樹脂初期縮合物の製法）攪拌機、水分離器付還流冷却器、温度計を付した四口コララスコ中に4-（1，1-ジメチルオクチル）フェノール1000部、35％ホルマリンSアール部、93％水酸化ナトリウム60部から成る混合物を90℃に加熱し、3時間反応させた後、1000部のトルエンを加え、樹脂をトルエンに溶解し、6N塩酸125部、水1000部の塩酸溶液を添加し、攪拌・静置し、PH5～6の上澄層を取り出し、水洗して、不揮発分50％のレゾール型フェノール樹脂（初期縮合物）Aのトルエン溶液約2000部を得た。

【0012】製造例2

製造例1で示した工程で、4-（1，1-ジメチルオクチル）フェノールを4-（1，1，3，3，5，5-ヘキサメチルヘキシル）フェノールに変更した以外は同様の操作を行い、不揮発分50％のレゾール型フェノール樹脂（初期縮合物）Bのトルエン溶液約2000部を得た。

製造例3

製造例1で示した工程で、4-（1，1-ジメチルオクチル）フェノールを4-ペンタデシルフェノールに変更した以外は同様の操作を行い、不揮発分50％のレゾール型フェノール樹脂（初期縮合物）Cのトルエン溶液約2000部を得た。

製造例4

製造例1で示した工程で、4-（1，1-ジメチルオクチル）フェノールを4-（1-メチルペンタデシル）フェノールに変更した以外は同様の操作を行い、不揮発分50％のレゾール型フェノール樹脂（初期縮合物）Dのトルエン溶液約2000部を得た。

【0013】製造例5

製造例1で示した工程で、4-（1，1-ジメチルオクチル）フェノールを4-（1-メチルノナデシル）フェノールに変更した以外は同様の操作を行い、不揮発分50％のレゾール型フェノール樹脂（初期縮合物）Eのトルエン溶液約2000部を得た。

製造例6

6

製造例1で示した工程で、4-（1，1-ジメチルオクチル）フェノールを4-オクタシルフェノールに変更した以外は同様の操作を行い、不揮発分50％のレゾール型フェノール樹脂（初期縮合物）Fのトルエン溶液約2000部を得た。

実施例1

攪拌機、リービッヒ冷却管温度計を付した4口コララスコ中に、ガムロジン1000部、レゾール型フェノール樹脂A1200部、フェノール樹脂600部相当、グリセリン400部、触媒としてパラトルエンスルホン酸3部仕込み、トルエンを留去させながら加熱して、250℃～280℃で3時間反応を行い、酸価100、軟化点160℃、マルペンタデカルの白濁点50％のロジン変性フェノール樹脂約2000部を得た。

【0014】実施例2～5

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に変えて使用した他は同様にして反応を行い、本発明のロジン変性フェノール樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。

20 実施例6～8

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に、また該フェノール樹脂の使用量を表1に示すように変えて使用した他は同様にして反応を行い、本発明のロジン変性フェノール樹脂樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。

実施例9～10

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に、また使用するグリセリンの量を表1に示すように変えて使用した他は同様にして反応を行い、本発明のロジン変性フェノール樹脂樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。

【0015】実施例11～12

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に変えて使用した他は同様にして反応を行い、本発明のロジン変性フェノール樹脂樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。

比較例1～3

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に、また使用するグリセリンの量を表1に示すように変えて使用した他は同様にして反応を行い、比較用樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。

比較例4

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に、また使用するグリセリンの量及びパラトルエンスルホン酸量を表1に示すように変えて使用した他は同様にして反応を行い、比較用樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。

比較例5～6

実施例1において、使用したレゾール型フェノール樹脂Aを表1に示す組成に、また、使用するグリセリンの量を

表1に示すように変えて使用した他は同様にして反応を
行い、比較用樹脂を得た。樹脂恒数は表1に示す。 * 【0016】

| | 樹脂組成 | | | 樹脂恒数 | | |
|-------|-------------|-------|-----|--------|------|---------|
| | フェノール種/量 | グリセリン | PTS | 溶解性(%) | 分子量 | 軟化点(°C) |
| 実施例 1 | A/1200 | 40 | 3 | 25 | 6.9万 | 169 |
| 2 | B/1200 | 40 | 3 | 20 | 8.1万 | 167 |
| 3 | C/1200 | 40 | 3 | 12 | 10万 | 163 |
| 4 | D/1200 | 40 | 3 | 6 | 11万 | 163 |
| 5 | E/1200 | 40 | 3 | 5以下 | 10万 | 158 |
| 6 | B/1600 | 40 | 3 | 15 | 10万 | 169 |
| 7 | C/1600 | 40 | 3 | 8 | 12万 | 160 |
| 8 | E/1600 | 40 | 3 | 5以下 | 11万 | 154 |
| 9 | A/1200 | 20 | 3 | 16 | 4.2万 | 165 |
| 10 | D/1200 | 20 | 3 | 5以下 | 4.7万 | 160 |
| 11 | B+F/600+600 | 40 | 3 | 25 | 7.2万 | 170 |
| 12 | E+F/600+600 | 40 | 3 | 6 | 8.8万 | 163 |
| 比較例 1 | F/1200 | - | 3 | 5 | 1.3万 | 169 |
| 2 | F/1200 | 40 | 3 | 白濁 | 4.3万 | 171 |
| 3 | F/1600 | - | 3 | 5以下 | 1.5万 | 168 |
| 4 | F/1200 | 100 | - | 白濁 | 6.8万 | 174 |
| 5 | A/1200 | - | 3 | 5以下 | 1.5万 | 165 |
| 6 | D/1200 | - | 3 | 5以下 | 2.1万 | 162 |

【0017】(インキ調製)得られたロジン変性フェノール樹脂47部、アマニ油20部及び日石AFソルベント7号(日本石油(株)製)31.6部、AL-CH(川研ファインケミカル製ゲル化剤)11.6からなるゲルワニス67部に顔料(カーミン6B)20部日石AFソルベント7号13部を混和後3本ロールにより練肉し、インキのクック値が6.0±0.5、フロー値が2※

※0±0.5となるよう適宜調整した、各実施例、比較例で得られたインキの光沢、セット時間およびミスチングの発生の有無についてを表2に示した。インキの性能試験の方法は下記のとおりである。

【0018】

【表2】

| | 光沢 | セット(分) | ミスチング |
|-------|----|--------|-------|
| 実施例 1 | 50 | 2 | 発生せず |
| 2 | 51 | 2 | 発生せず |
| 3 | 52 | 2.5 | 発生せず |
| 4 | 53 | 2.5 | 発生せず |
| 5 | 56 | 3 | 発生せず |
| 6 | 54 | 2.5 | 発生せず |
| 7 | 57 | 3 | 発生せず |
| 8 | 59 | 3 | 発生せず |
| 9 | 52 | 2.5 | 発生せず |
| 10 | 56 | 3 | 発生せず |
| 11 | 50 | 2 | 発生せず |
| 12 | 53 | 2.5 | 発生せず |
| 比較例 1 | 50 | 3 | 発生する |
| 2 | 38 | 2.5 | 発生せず |
| 3 | 53 | 3 | 発生する |
| 4 | 35 | 2.5 | 発生せず |
| 5 | 52 | 3 | 発生する |
| 6 | 53 | 3.5 | 発生する |

【0019】(性能試験)

★所製)にてコート紙に展色した後、160℃オープンで

光沢:インキ0.3ccをRIテスター((株)明製作★50-3秒乾燥し、60°-60°光沢計により測定した

(6)

持開平7-12533S

9

10

セトインキ9.3ccをR1テストにてコート紙に
展色した後、展色物を150℃循環乾燥機中に入れ、指

触粘着窓のなくなった時間(秒)を測定した。